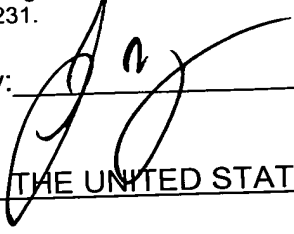


Docket No. MUH-12749

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313 20231.

By:  Date: November 5, 2003

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applic. No. : 10/670,663  
Applicant : Heinrich Diepers et al.  
Filed : September 25, 2003  
Art Unit : to be assigned  
Examiner : to be assigned

Docket No. : MUH-12749  
Customer No.: 24131

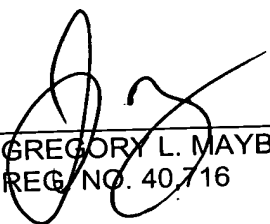
CLAIM FOR PRIORITY

Hon. Commissioner for Patents,  
Alexandria, VA 22313-1450  
Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119, based upon the German Patent Application 102 44 649.0 filed September 25, 2002.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
GREGORY L. MAYBACK  
REG. NO. 40,716

Date: November 5, 2003

Lerner and Greenberg, P.A.  
Post Office Box 2480  
Hollywood, FL 33022-2480  
Tel: (954) 925-1100  
Fax: (954) 925-1101

/mjb



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 44 649.0

**Anmeldetag:** 25. September 2002


**Anmelder/Inhaber:** Siemens Aktiengesellschaft, München/DE;  
Infineon Technologies AG, München/DE.

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung einer Klebeverbindung

**IPC:** C 09 J, H 01 J, C 08 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



Brosig



200210367

4

1

## Beschreibung

## Verfahren zur Herstellung einer Klebeverbindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer Klebeverbindung zwischen einer ersten Klebefläche und einer zweiten Klebefläche.

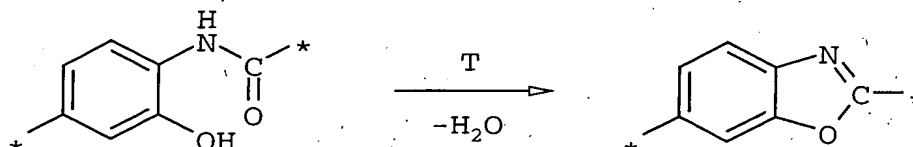
- Die Herstellung komplexer technischer Geräte erfordert die
- 10 Verbindung unterschiedlicher Materialien. Besonders hohe Anforderungen werden an Verbindungen gestellt, welche auf Druck oder Zug belastet werden. Die Problematik einer vakuumdichten Verbindung unterschiedlicher Materialien stellt sich beispielsweise bei der Herstellung von Röntgenbildverstärkern.
- 15 Hier müssen Bauteile aus Glas, Metall und Keramik miteinander verbunden werden, wobei die Verbindungen vakuumdicht und stabil gegenüber beispielsweise aggressiven Chemikalien sein müssen. Um die unterschiedlichen Bestandteile eines Röntgenbildverstärkers zu verbinden, werden gegenwärtig folgende
- 20 Verfahren angewandt. Eine Verbindung von keramischen Bauteilen und Bauteilen aus Metall wird durch Hartlöten hergestellt, wobei zum Beispiel ein CuAg-Lot zum Einsatz kommt. Vor dem Löten müssen die Flächen auf der Seite des keramischen Bauteils durch eine einzubrennende Schicht aus beispielsweise MoMn benetzbar und lötfähig gemacht werden. Ferner muss das Metall eine thermische Ausdehnung aufweisen, die sich sehr ähnlich verhält wie die des keramischen Materials.
- 25 Verbindungen zwischen zwei Teilen aus Metall, welche beispielsweise aus Edelstahl oder NiCo-Legierungen bestehen, werden üblicherweise mittels Schutzgasschweißen hergestellt. Verbindungen zwischen keramischen Bauteilen und metallischen Bauteilen, die keine Vakuumdichtigkeit gewährleisten müssen, können beispielsweise durch Aufschumpfen hergestellt werden.
- 30 Als Metall wird vorzugsweise Aluminium verwendet, da dieses im Vergleich zu keramischen Materialien eine deutlich größere thermische Ausdehnung aufweist. Um eine stabile Verbindung zwischen Metall und Keramik zu erhalten, müssen die beiden



Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden das erste und das zweite Bauteil mittels eines speziellen Klebers verbunden. Gegenüber den bisher üblichen Verfahren ergibt dies den Vorteil, dass unabhängig vom Material der Bauteile auf einfachem Weg eine dauerhafte Verbindung hergestellt werden kann. Die Oberflächen müssen nicht, wie beispielsweise beim Hartlöten, zunächst aufwändig vorbereitet werden, um ein keramisches Bauteil mit einem Bauteil aus Metall verbinden zu können. Ferner tritt beim Kleben der Bauteile nur eine geringe thermische Belastung auf, da die Zyklisierung des Poly-o-hydroxyamids zum Polybenzoxazol bei weit geringeren Temperaturen durchgeführt werden kann, als sie beispielsweise beim Hartlöten erforderlich sind. Bei der Auswahl der Materialien herrscht eine weitaus größere Freiheit, da wegen der geringeren thermischen Belastung beispielsweise keine hohen Anforderungen an die Ähnlichkeit der Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien gestellt werden müssen. Ferner ist das Poly-o-hydroxyamid gegenüber Einwirkungen aus der Umgebung, beispielsweise gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff, weitgehend unempfindlich. Eine aufwändige Verarbeitung unter einer Schutzgasatmosphäre, wie etwa beim Schweißen, ist daher nicht erforderlich. Auch kann die Form der Klebeflächen an sich beliebig gestaltet werden. Es ist lediglich erforderlich, dass erste und zweite Klebefläche in ihrer Gestalt aufeinander abgestimmt werden, so dass ein inniger Kontakt zwischen den beiden Klebeflächen erzielt wird. Meist werden die Klebeflächen als plane Flächen ausgeführt. Der konstruktive Aufwand für die Herstellung einer Verbindung kann gegenüber Verfahren, bei welchen die Verbindung durch Aufschrumpfen erreicht wird, daher erheblich verringert werden.

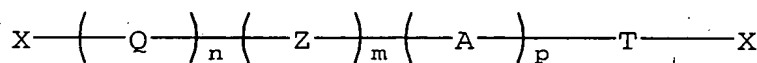
Für die Herstellung der Klebeverbindung wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein spezieller Kleber verwendet. Poly-o-hydroxyamide sind Polyamide, welche sich sehr einfach durch Kondensation von Di-o-hydroxyaminen mit geeigneten Dicarbonsäurederivaten herstellen lassen. Sie weisen in ihrer Kette Phenylringe auf, an die eine Amidgruppe gebunden ist, über

welche die Polymerkette fortgeführt wird. In ortho-Stellung zum an den Phenylring gebundenen Stickstoff der Amidgruppe ist eine Hydroxygruppe angeordnet. Wird das Poly-o-hydroxyamid erhitzt, zyklisiert das o-Hydroxyamid zum Oxazol, wobei Wasser freigesetzt wird. Der bei der Zyklisierung von Poly-o-hydroxyamiden zu Polybenzoxazolen ablaufende Mechanismus ist im Folgenden schematisch dargestellt:



Der Stern soll dabei jeweils die Fortführung der Polymerkette symbolisieren. Die durch die Zyklisierung erhaltenen Polybenzoxazole (PBO) sind Polymere, die eine sehr hohe Wärmebeständigkeit aufweisen. Sie sind weitgehend inert gegen Lösungsmittel und Chemikalien, so dass die Klebeverbindung auch unter aggressiven Umweltbedingungen, beispielsweise bei erhöhter Luftfeuchtigkeit oder in der Atmosphäre eines Labors, über lange Zeiträume eine hohe Beständigkeit aufweist. Poly-o-hydroxyamide zeigen eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und lassen sich daher einfach verarbeiten. Sie lassen sich beispielsweise mit einem Pinsel leicht zu einem dünnen Film ausstreichen, so dass eine gleichmäßige Verteilung des Poly-o-hydroxyamids auf der Klebefläche erreicht werden kann.

Besonders bevorzugt werden Poly-o-hydroxyamide verwendet, welche eine Struktur der Formel I aufweisen,

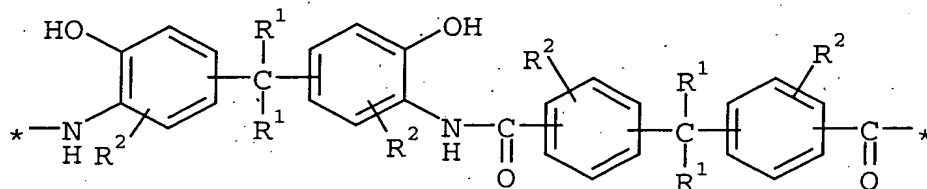


Formel I

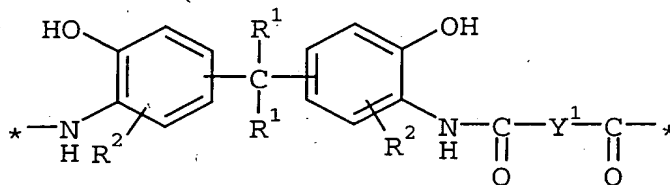
wobei bedeutet:

5

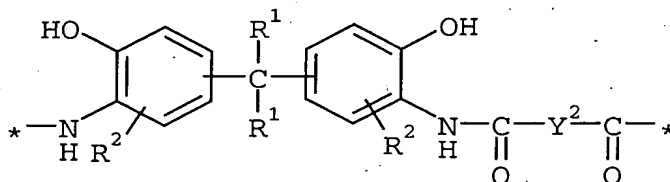
Q:



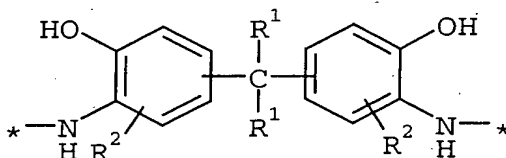
**Z:**



A:

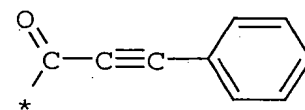
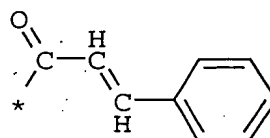
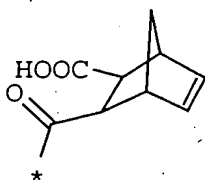
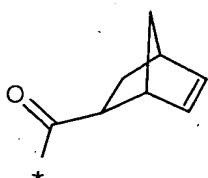
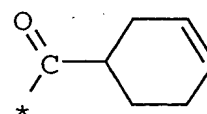
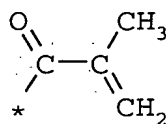
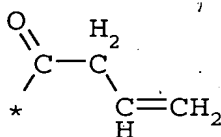
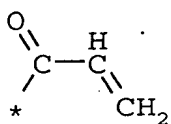


T:



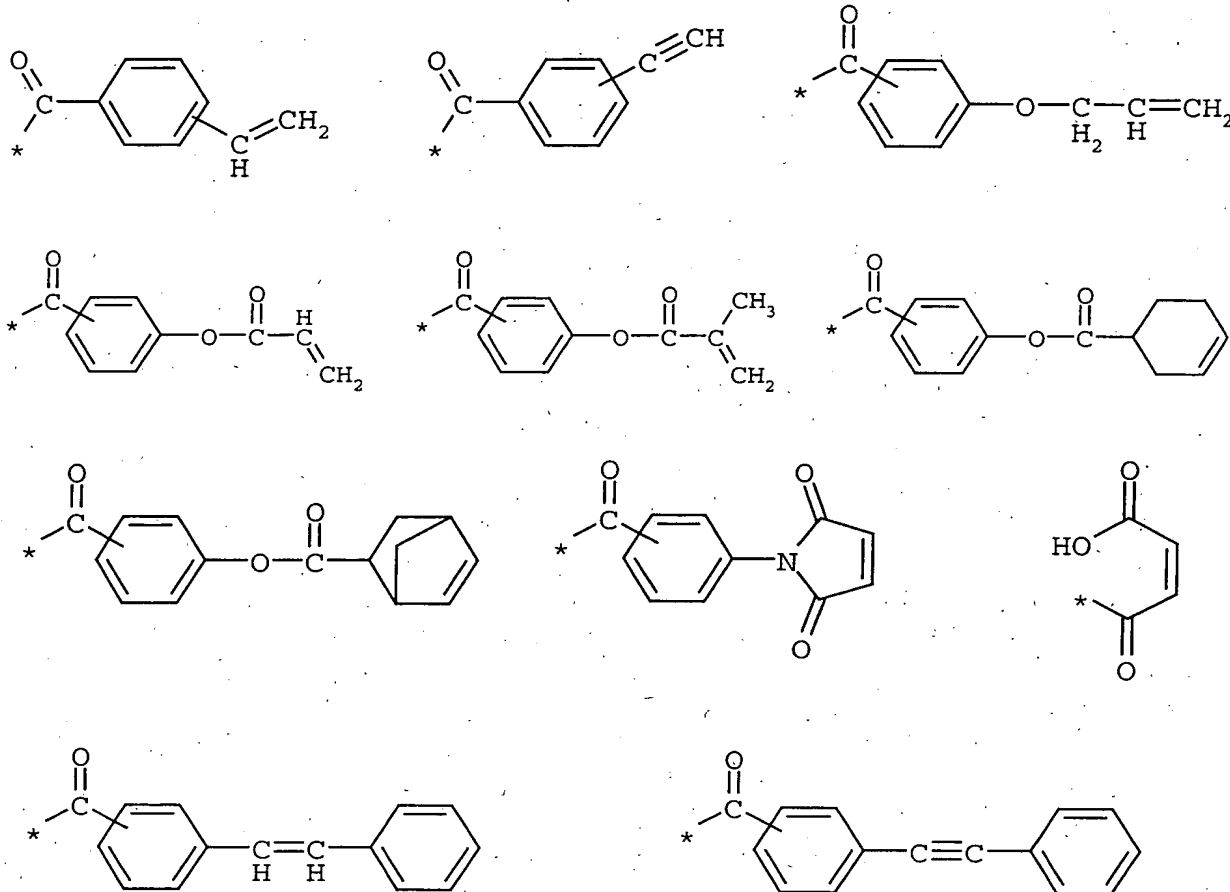
X: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist  
aus:

10



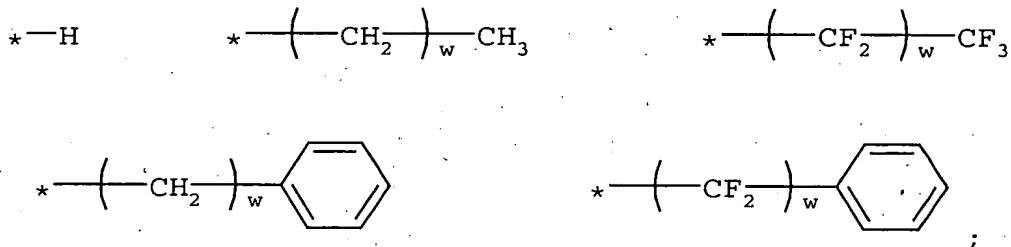
15

6

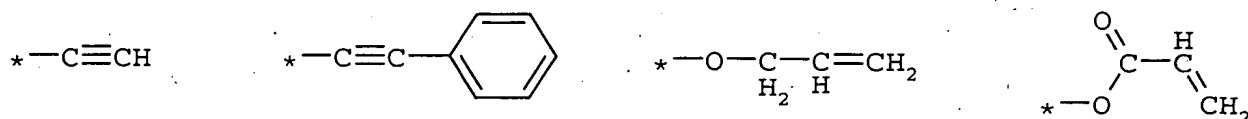


5

10  $R^1$ : einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:

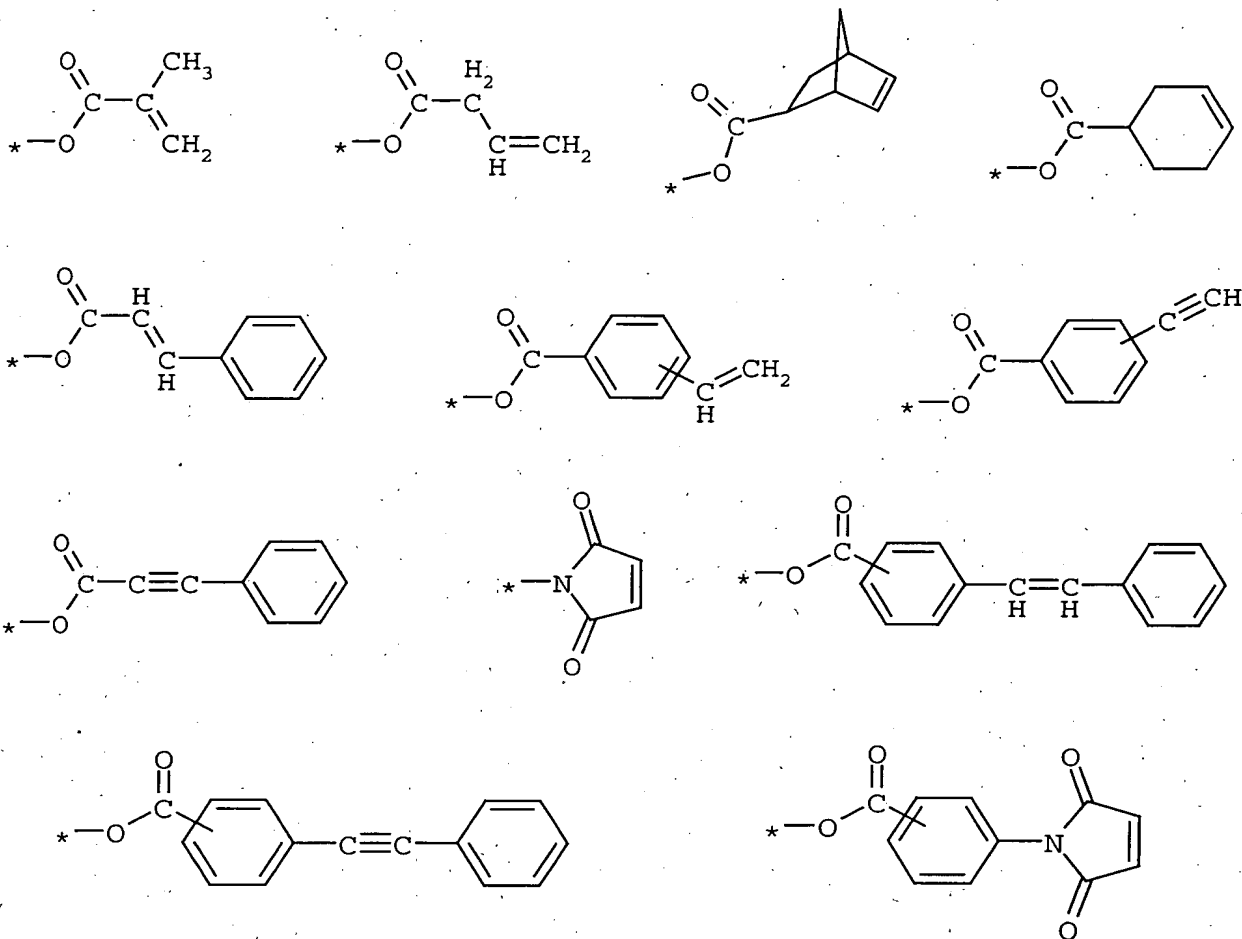


15  $R^2$ : einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus einem Wasserstoffatom, einem Trifluormethylrest, einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,





7

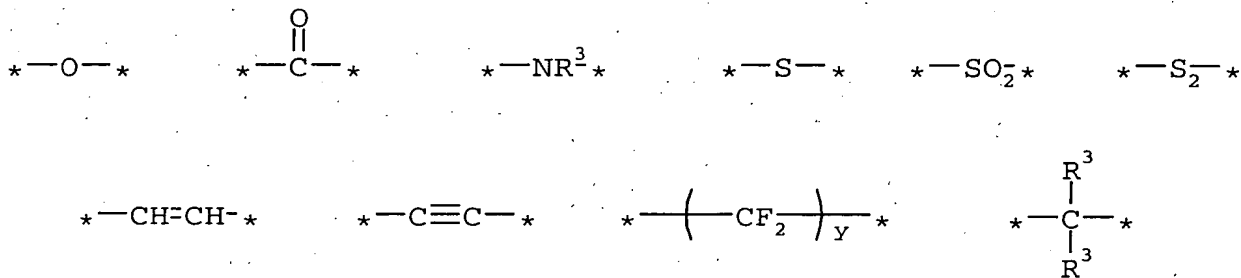


10

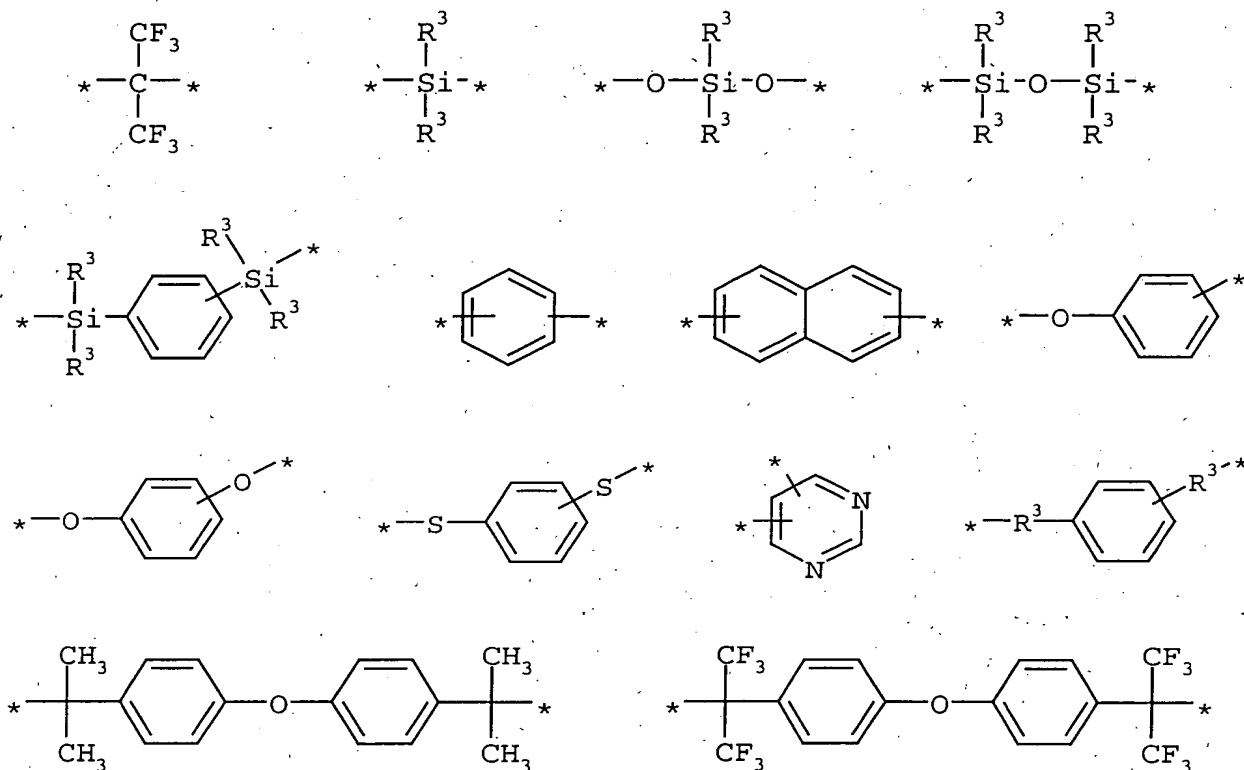
$R^3$ : ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen;

$R^4$ : einen zweibindigen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:

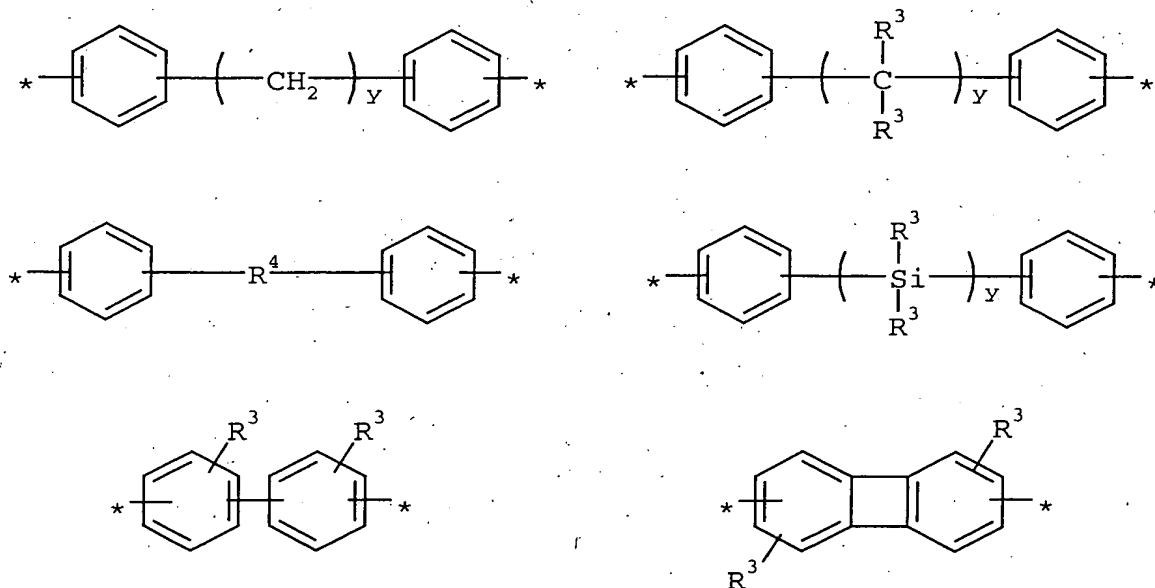
15



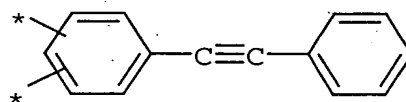
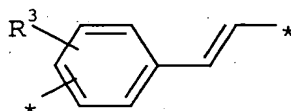
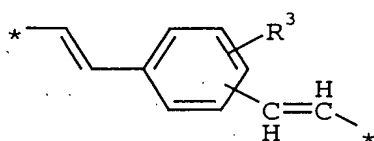
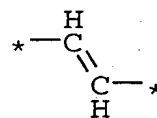
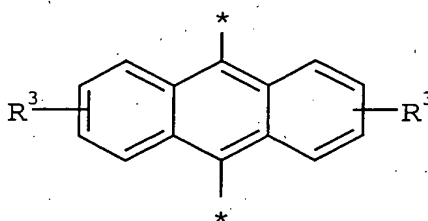
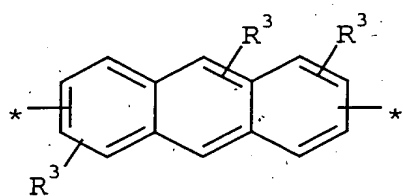
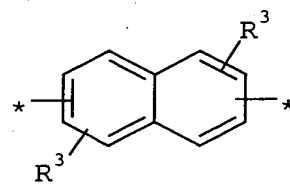
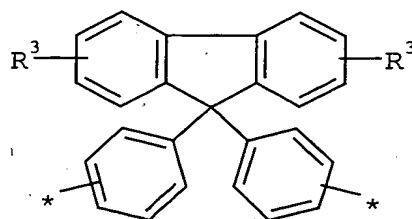
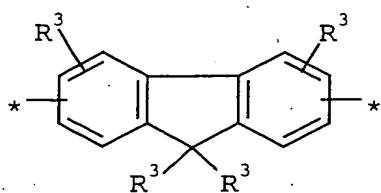
8



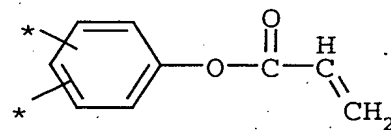
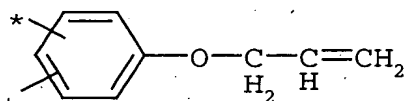
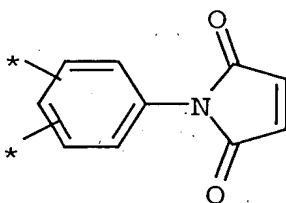
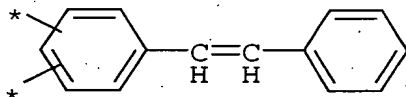
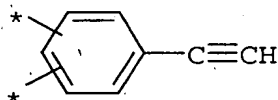
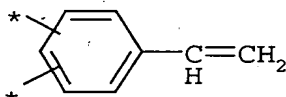
10  $\text{Y}^1$  und  $\text{Y}^2$ : jeweils unabhängig voneinander einen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



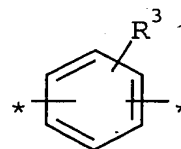
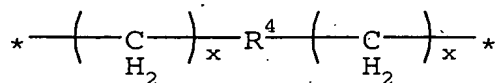
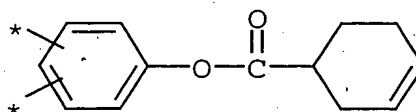
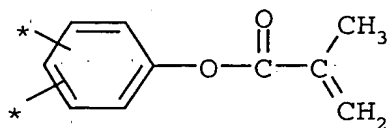
9



5



10



wobei wenn  $R^4 = -CH_2-$   $x = 0 - 10$ , und weiter bedeutet:

- n: eine Zahl zwischen 1 und 100;  
m: eine Zahl zwischen 1 und 100;  
5 p: eine Zahl zwischen 0 und 50;  
x: eine Zahl zwischen 1 und 10;  
y: eine Zahl zwischen 1 und 10;  
w: eine Zahl zwischen 0 und 10.

10 Es versteht sich, dass bei der Herstellung der Poly-o-hydroxyamide der Formel I keine Polymermoleküle mit einer einheitlichen Kettenlänge erhalten werden sondern sich eine Molekulargewichtsverteilung ergibt. Während für individuelle Polymermoleküle die oben angegebenen Indices ganzzahlige Werte annehmen, ergeben sich für die Molekulargewichtsverteilung  
15 auch Zwischenwerte. Bei der Herstellung der Poly-o-hydroxyamide wird eine enge Molekulargewichtsverteilung angestrebt. Die Herstellung wird dabei so geführt, dass das Maximum der Molekulargewichtsverteilung innerhalb der Bereiche  
20 liegt, die durch die oben angegebenen Indices definiert sind. Die Molekulargewichtsverteilung lässt sich mit üblichen Verfahren ermitteln, beispielsweise gelchromatographischen Verfahren.

5 Die Poly-o-hydroxyamide der Formel I sind in vielen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und lassen sich daher einfach auf die Klebeflächen auftragen und bilden dort einen gleichmäßigen Film aus. Durch Erhitzen auf Temperaturen von 200 - 500°C zyklisieren die Poly-o-hydroxyamide der Formel I  
30 leicht zum Polybenzoxazol. Dabei treten trotz der Abspaltung von Wasser während der Zyklisierung keine Defektstellen, wie Blasen oder Risse auf. Die Polybenzoxazole zeigen eine hohe Temperaturstabilität und eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien, wie Lösungsmitteln, aggressiven Gasen oder Luft-  
35 feuchtigkeit auf.

- Fig. 1 eine Abfolge der Arbeitsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens;
- 5 Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch einen Röntgenbildverstärker;
- Fig. 3 einen Längsschnitt durch einen Röntgenbildverstärker;
- 10 Fig. 4 einen Ausschnitt aus der Fig. 3, welche die Befestigung einer Elektrode durch Aufschrumpfen zeigt.

Fig. 1 zeigt ein erstes Bauteil 1 sowie ein zweites Bauteil 15 2, die jeweils eine erste Klebefläche 3 und eine zweite Klebefläche 4 aufweisen. Auf der ersten Klebefläche 3 sowie der zweiten Klebefläche 4 ist jeweils eine Schicht eines Poly-o-hydroxyamidklebers 5 aufgetragen. Der Poly-o-hydroxyamidkleber umfasst ein Poly-o-hydroxyamid, vorzugsweise ein Poly-o-hydroxyamid der Formel I, sowie ein Lösungsmittel. Gegebenenfalls kann dem Poly-o-hydroxyamidkleber auch ein leitfähiges Material, insbesondere Ruß, beigegeben sein. Um überschüssiges Lösungsmittel zu entfernen, wird die Schicht des Poly-o-hydroxyamidklebers 5 zunächst belüftet. Die Entfernung des Lösungsmittels kann jedoch beispielsweise auch unter reduziertem Druck erfolgen. Erste und zweite Klebefläche 3, 4 werden anschließend aufeinander gepresst, so dass die beiden Filme des Poly-o-hydroxyamidklebers 5 in Kontakt gelangen. Man erhält den in Fig. 1b dargestellten Klebeverbund 6. Das 30 erste Bauteil 1 und das zweite Bauteil 2 sind nun über die Klebeflächen 3, 4 mit Hilfe des Poly-o-hydroxyamidklebers 5 verbunden. Der Klebeverbund 6 wird nun erhitzt. Dazu kann der Klebeverbund 6 beispielsweise in einen Ofen überführt werden, welcher vorzugsweise evakuiert werden kann. Der Klebeverbund 35 6 wird auf eine Temperatur von 300 bis 600°C, vorzugsweise 400 bis 500°C erwärmt. Dabei zyklisiert das in der Klebeschicht 5 enthaltene Poly-o-hydroxyamid zum Polybenzoxazol,

wobei Wasser abgespalten wird. Das Wasser wird vorzugsweise durch Evakuieren des Ofens entfernt. Nach der Zyklisierung erhält man den in Fig. 1c dargestellten Klebeverbund. Zwischen den Klebeflächen 3, 4 des ersten Bauteils 1 und des zweiten Bauteils 2 ist nun eine Schicht 7 aus Polybenzoxazol angeordnet, welche eine sehr hohe Wärmebeständigkeit und eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien aufweist. Sofern die Klebeschicht 7 noch kein leitfähiges Material enthält, kann abschließend eine elektrisch leitfähige Paste 8 auf die Klebestelle aufgebracht werden, so dass das erste Bauteil 1 und das zweite Bauteil 2 elektrisch leitend verbunden werden, um Leckströme abführen zu können.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Montage von Röntgenbildverstärkern. In Fig. 2 ist ein Röntgenbildverstärker schematisch als Längsschnitt dargestellt. Der Röntgenbildverstärker umfasst ein Vakuumgefäß 9, das zur einen Seite als Eingangsschirm 10 ausgebildet ist. Dazu ist das Vakuumgefäß 9 auf der Seite des Eingangsschirms 10 auf der inneren Seite mit einer fluoreszierenden Schicht 11 beschichtet, welche beispielsweise aus CsJ aufgebaut ist, das mit NaJ dotiert ist. Die fluoreszierende Schicht 11 kann durch einfallende Röntgenstrahlung 12 zum Fluoreszieren gebracht werden. Auf der fluoreszierenden Schicht 11 ist wiederum eine Fotokathode 13 aufgebracht, mit welcher das Fluoreszenzbild in ein Elektronenbild umgewandelt werden kann. Auf der gegenüberliegenden Seite des Vakuumgefäßes 9 ist ein Ausgangsschirm 14 vorgesehen, welcher aus einem Material besteht, das durch Elektronen zur Fluoreszenz angeregt werden kann. Durch Elektroden 15 wird ein elektrostatisches Feld aufgebaut, das zur Abbildung des am Eingangsschirm 10 erzeugten Bildes auf dem Ausgangsschirm 14 dient. Dabei werden die aus der Fotokathode 13 austretenden Elektronen 16 auf zum Beispiel 25 bis 30 kV beschleunigt. In der Regel besteht der Elektrodensatz 15 aus 3 bis 5 Elektroden, je nach Design, Größe und Funktionsumfang des Verstärkers.

Fig. 3 zeigt eine detailliertere Ansicht eines Schnitts durch einen Röntgenbildverstärker. Der Röntgenbildverstärker umfasst ein Vakuumgefäß 17, das zu einer Seite hin von einem Eingangsschirm 18 abgeschlossen wird. Der Eingangsschirm besteht vorzugsweise aus einem die Röntgenstrahlung nur schwach absorbierenden Material, wie z.B. Aluminium. Zwischen Eingangsschirm 18 und Vakuumgefäß 17 sind Verbindungsstellen 19 vorgesehen. Auf dem Eingangsschirm 18 ist eine fluoreszierende Schicht (nicht dargestellt) sowie eine Fotokathode 20 aufgebracht. Auf der Innenseite des Vakuumgefäßes 17 sind ferner Elektroden 21 vorgesehen, welche die von der Fotokathode 20 emittierten Elektroden fokussieren. Die Elektroden 21 können mit einem Dünnschichtprozess aufgebracht werden, zum Beispiel durch Aufdampfen oder Aufputtern. Über einen Stützring 22 wird das Vakuumgefäß 17 mit einem Isolator 23 verbunden. Der Isolator 23 besteht aus einem keramischen Material, beispielsweise Aluminiumoxid. Zwischen dem Vakuumgefäß 17 und dem Stützring 22 ist eine Verbindungsstelle 24 und zwischen Stützring 22 und Isolator 23 eine Verbindungsstelle 25 angeordnet. Im oberen Abschnitt des Isolators 23 ist eine Elektrode 26 vorgesehen, welche über eine Verbindungsstelle 27 mit dem Isolator 23 verbunden ist. An der rückwärtigen Seite des Röntgenbildverstärkers ist der Isolator 23 über einen Anodenträger 28 mit der Anode 29 verbunden. Zwischen Isolator 23 und Anodenträger 28 ist dabei eine Verbindungsstelle 30 vorgesehen und zwischen dem Anodenträger 28 und der Anode 29 eine weitere Verbindungsstelle 31. An der rückwärtigen Seite des Röntgenbildverstärkers ist schließlich ein Ausgangsschirm 32 angeordnet, auf den die von der Fotokathode 20 emittierten Elektronen abgebildet werden. Der Ausgangsschirm 32 besteht aus einem fluoreszierenden Material.

Die Verbindungsstellen 30 und 25 werden bisher ausgeführt, indem zunächst die Kontaktstelle auf der Seite des Isolators 23 geschliffen und die geschliffene Oberfläche anschließend durch Aufbringen und Einbrennen einer MoMn-Paste metallisiert wird. Der Stützring 22 wird anschließend mit dem Isolator 23

in einer Vakuum- oder Schutzgaslötung mittels AgCu-Lot bei ca. 800°C verbunden. Dazu muss der Stützring 22 aus einem Material hergestellt sein, welches in seiner thermischen Ausdehnung an das keramische Material des Isolators 23 angepasst ist. Derartige Materialien sind jedoch relativ teuer.

Die Verbindungsstellen 24, 19 und 31 zwischen unterschiedlichen Metallen werden bisher durch Verschweißen der Bauteile mittels Schutzgasschweißung (WIG-Schweißen) verbunden. Die Verbindungsstelle 19 besteht einerseits aus dem Aluminium des Eingangsschirmes 18 und andererseits aus dem Edelstahl des Vakuumgefäßes 17. Eine WIG-Schweißung von Aluminium und Edelstahl führt im Allgemeinen zu spröden Verbindungen z.B. der Formel  $\text{Fe}_3\text{Al}$  und/oder  $\text{Al}_3\text{Fe}$ . Sprödigkeit bedeutet jedoch potenzielle Rissbildung unter mechanischen oder thermomechanischen Spannungen. Daher wird in einem aufwendigen Verfahren mittels z.B. Diffusionsschweißen oder Reibschweißen ein schmaler Edelstahlblechring im Bereich der Verbindungsstelle 19 auf den Eingangsschirm 18 aufgebracht. Bei geschickter Prozessführung bildet sich eine Interdiffusionszone bei weitgehender Vermeidung der spröden Phasen. Dieser Zwischenring wird schließlich durch eine WIG-Schweißung mit dem Vakuumgefäß 17 verbunden.

Die Elektrode 26 wird bisher durch Aufschrupfen mit dem Isolator 23 verbunden. Dazu muss die Elektrode 26, wie in Fig. 4 dargestellt, eine geeignete Geometrie aufweisen, um kraftschlüssig mit dem Isolator 23 verbunden werden zu können. Dazu ist erforderlich, dass die zu verbindenden Teile maßgenau aneinander angepasst werden, indem beispielsweise die Oberfläche des Isolators 23 im Bereich der Schrumpfung entsprechend geschliffen wird. Um die Elektrode 26 auf dem Isolator 23 befestigen zu können, werden die beiden Teile zunächst auf ca. 200 bis 250°C erhitzt und nach dem Aufsetzen der Elektrode 26 auf den Isolator 23 langsam abgekühlt. Durch den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Materials des Iso-



lators 23 und der Elektrode 26 kann eine feste Verbindung der beiden Bauteile erreicht werden.

Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, sämtliche Verbindungsstellen (19, 24, 25, 27, 30, 31) durch Kleben auszuführen. Dabei ist keine besondere Vorbehandlung der Oberflächen erforderlich. Die Oberflächen müssen allenfalls gereinigt werden. Wie bereits in Fig. 1 schematisch dargestellt, werden lediglich die zu verbindenden Flächen mit einem dünnen Film eines Poly-o-hydroxyamidklebers bedeckt und dann aufeinander aufgesetzt. Durch Erhitzen wird anschließend das Poly-o-hydroxyamid in das entsprechende Polybenzoxazol überführt. Insbesondere die Verbindungen 25, 27 und 30 zwischen dem keramischen Material des Isolators 23 und dem aus einem Metall aufgebauten Stützring 22, dem Anodenträger 28 und der Elektrode 26 werden dadurch wesentlich vereinfacht. Die Elektrode 26 kann eine wesentlich vereinfachte Geometrie aufweisen, wie dies in Fig. 3 schematisch dargestellt ist, da lediglich eine Klebefläche vorgesehen werden muss, über welche die Elektrode 26 mit einer entsprechenden Klebefläche des Isolators 23 verbunden werden kann. Auch die Verbindungsstelle 19 kann in einfacher Weise durch Kleben hergestellt werden, mit dem Vorteil, dass der Zwischenring mitsamt der Diffusions- oder Reibschweißung komplett entfallen kann.

Die Abfolge der Verfahrensschritte bei der Herstellung des in Fig. 3 dargestellten Röntgenbildverstärkers kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Bevorzugt werden jedoch Stützring 22, Isolator 23, Anodenträger 28 und Anode 29 zunächst in nur einem Arbeitsgang miteinander verklebt und nach Zyklisierung des Poly-o-hydroxyamids zum Polybenzoxazol miteinander fest und vakuumdicht verbunden. Der Ausgangsschirm 32 wird in einem späteren Schritt mit dem Anodenträger 28 bzw. der Anode 29 verbunden, wobei hier beliebige Verfahren angewandt werden können, beispielsweise auch das erfindungsgemäße Klebverfahren. Da die Verbindungsstellen 31, 30, 27 und 25 bei gleichem Kompressionsdruck hergestellt werden, im

Allgemeinen unter dem äußeren Luftdruck, werden die Klebestellen keiner erhöhten mechanischen Belastung ausgesetzt.

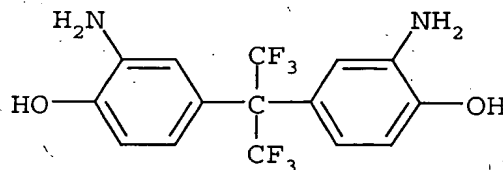
In einem zweiten Schritt werden Eingangsschirm 18, Vakuumgefäß 17 und der im ersten Schritt hergestellte Anodenblock zusammengesetzt und wie beim ersten Schritt in einem gemeinsamen Arbeitsgang verklebt. Dabei kann es erforderlich sein, den Eingangsschirm 18 vor zu hoher Temperaturbelastung zu schützen. Die Temperaturen beim Zyklisieren des Poly-o-hydroxyamids zum Polybenzoxazol sollten Werte von ca. 260°C bis 280°C nicht wesentlich und nicht für mehrere Stunden übersteigen. Sind höhere Temperaturen erforderlich, kann Eingangsschirm 18 gekühlt werden, um eine Zerstörung der Fluoreszenzschicht entgegenzuwirken. Vorzugweise werden für die Polymerisation nur die Verbindungsstellen 19 und 24 lokal erhitzt.

Die Herstellung geeigneter Poly-o-hydroxyamide wird im Weiteren anhand von Beispielen erläutert.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyhydroxyamide werden die folgenden Verbindungen verwendet:

Bisaminophenole:

Bisaminophenol 1: 2,2-Bis-(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan

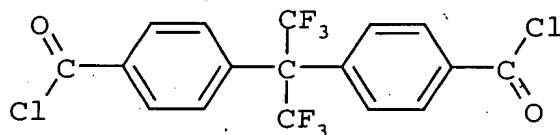


25

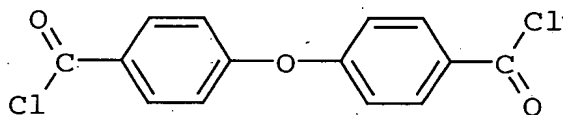
Dicarbonsäurechloride:

Dicarbonsäurechlorid 1: 2,2-Bis-(4-chlorocarbonyl)phenyl-hexafluoropropan

5

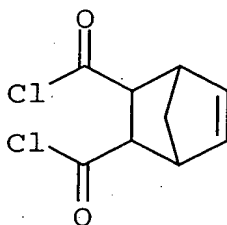


Dicarbonsäurechlorid 2: Diphenylether-4,4'-dicarbonsäurechlorid



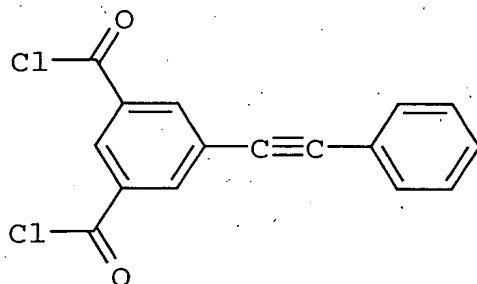
Dicarbonsäurechlorid 3: 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäuredichlorid

15



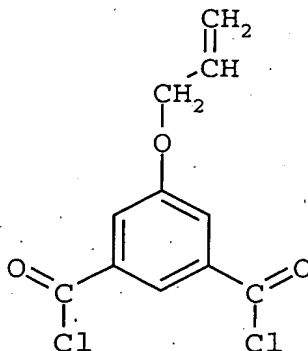
Dicarbonsäurechlorid 4: 5-Phenylethynyl-isophthalsäurechlorid

20

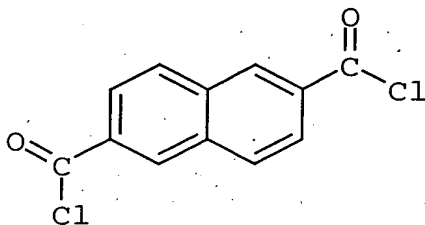


26

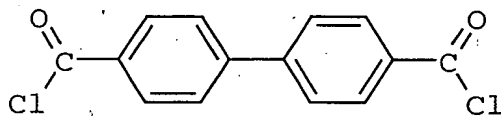
Dicarbonsäurechlorid 5: 5-Allyloxy-isophthalsäuredichlorid



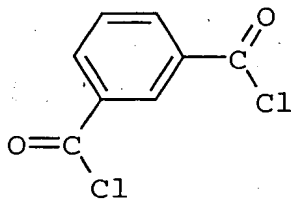
Dicarbonyl chloride 6: 2,6-Naphthalindicarbonsäuredichlorid



Dicarbonyl chloride 7: 4,4'-Biphenyldicarbonsäuredichlorid

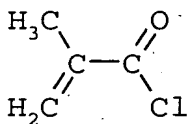


Dicarbonyl chloride 8: Terephthalsäuredichlorid



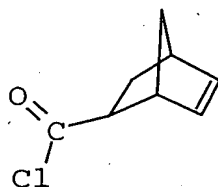
Reagentien für endständige Gruppen (Endcaps):

Endcap 1: Methacrylsäurechlorid



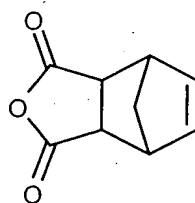
5

Endcap 2: 5-Norbornen-2-carbonsäurechlorid



10

Endcap 3: 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid



15 Beispiel 1: Polyhydroxyamid 1

190,44 g (0,52 mol) Bisaminophenol 1 werden in 720 ml dest. N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 169,4 g (0,395 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 29,16 g (0,0988 mol) Dicarbonsäurechlorid 2 in 960 ml dest. γ-Butyrolacton (γ-BL) zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 9,36 g (0,052 mol) Endcap 3 gelöst in 120 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 91,2 ml (1,0868 mol) Pyridin gelöst in 100

25

ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

5 Zur Isolierung des Polymers wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat in ein Gemisch aus 2 l vollentsalztem (VE) Wasser und 400 ml Methanol unter Rühren eingetropft, wobei während des Eintropfens noch weitere 5 l VE Wasser zugegeben werden. Das ausgefällte Polymer wird abgesaugt und mit 3 l kaltem VE Wasser gewaschen. Nach dem Absaugen wird das  
10 Polymer zweimal 1 Stunde bei Raumtemperatur in je 3 l einer 3 %-igen Ammoniaklösung gerührt und anschließend abgesaugt. Das Polymer wird mit VE Wasser neutral gewaschen, abfiltriert und 72 Stunden bei 50°C/10 mbar getrocknet.

15 Das auf diese Weise hergestellte Polyhydroxyamid ist in Lösungsmitteln wie NMP,  $\gamma$ -BL, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon, Cyclopentanon, Diethylenglykolmonomethylether gut löslich.

#### Beispiel 2: Polyhydroxyamid 2

20 25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 25,05 g (0,005836 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 1,42 g (0,006485 mol) Dicarbonsäurechlorid 3 in 150 ml dest.  
5  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 0,71 g (0,006826 mol) Endcap 1 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C  
30 wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

35 Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 2 erfolgte analog Beispiel 1.

## Beispiel 3: Polyhydroxyamid 3

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP  
gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lö-  
5 sung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und  
7,83 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 4 in 150 ml dest.  
γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschlie-  
ßend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C  
wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 ge-  
10 löst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und  
anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C  
wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin  
gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur er-  
wärmt und 2 Stunden gerührt.

15

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 3 er-  
folgte analog Beispiel 1.

## Beispiel 4: Polyhydroxyamid 4

20

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP  
gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lö-  
sung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und  
6,69 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 5 in 150 ml dest.  
5 γ-BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschlie-  
ßend 1 Stunde bei 20°C Berührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C  
wird zur Reaktionsmischung 1,06 g (0,006826 mol) Endcap 2 ge-  
löst in 50 ml dest. γ-BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und  
anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C  
30 wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin  
gelöst in 50 ml dest. γ-BL versetzt, auf Raumtemperatur er-  
wärmt und 2 Stunden gerührt.

35

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 4 er-  
folgte analog Beispiel 1.

## Beispiel 5: Polyhydroxyamid 5

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP  
gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lö-  
5 sung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml  
dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und an-  
schließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abge-  
kühlt und 6,69 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 5 gelöst  
in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei  
10 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C Gerührt. Nach erneu-  
tem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g  
(0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zuge-  
tropft, 1 Stunde bei 10°C Und anschließend 1 Stunde bei 20°C  
gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit  
15 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL ver-  
setzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 5 er-  
folgte analog Beispiel 1.

20

## Beispiel 6: Polyhydroxyamid 6

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP  
gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lö-  
5 sung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml  
dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. ES wird noch 1 Stunde bei 10°C und an-  
schließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abge-  
kühlt und 6,56 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 6 gelöst  
in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei  
30 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneu-  
tem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g  
(0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zuge-  
tropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C  
gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit  
35 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL ver-  
setzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.



Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 6 erfolgte analog Beispiel 1.

#### Beispiel 7: Polyhydroxyamid 7

5

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 7,24 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 7 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zuge-

10

15

20

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 7 erfolgte analog Beispiel 1.

#### Beispiel 8: Polyhydroxyamid 8

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 16,7 g (0,0389 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 in 100 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 5,266 g (0,02594 mol) Dicarbonsäurechlorid 8 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zuge-

30

35

11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 8 erfolgte analog Beispiel 1.

#### Beispiel 9: Polyhydroxyamid 9

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 22,26 g (0,05187 mol) Dicarbonsäurechlorid 1, 1,91 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 2 und 1,97 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 4 in 150 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird zur Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826 mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 9 erfolgte analog Beispiel 1.

#### Beispiel 10: Polyhydroxyamid 10

25 g (0,06826 mol) Bisaminophenol 1 werden in 90 ml dest. NMP gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 10°C unter Rühren eine Lösung von 22,26 g (0,05187 mol) Dicarbonsäurechlorid 1 und 1,91 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 2 in 120 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Es wird auf 10°C abgekühlt und 1,67 g (0,006484 mol) Dicarbonsäurechlorid 5 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft. Es wird noch 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung 1,12 g (0,006826

mol) Endcap 3 gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL zugetropft, 1 Stunde bei 10°C und anschließend 1 Stunde bei 20°C gerührt. Nach Kühlen auf 10°C wird die Reaktionsmischung mit 11,5 ml (0,1427 mol) Pyridin gelöst in 50 ml dest.  $\gamma$ -BL versetzt, auf 5 Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden gerührt.

Die Isolierung und Aufarbeitung des Polyhydroxyamids 10 erfolgte analog Beispiel 1.

#### 10 Beispiel 11: Bestimmung der Thermostabilitäten

Alle der dargestellten Polyhydroxyamide zeigen thermische Stabilitäten von > 500°C nach TGA-Untersuchungen (Gerät: STA 1500 der Firma Rheometric Scientific, Aufheizrate: 5K/min, 15 Schutzgas: Argon). Der isotherme Masseverlust pro Stunde (bei 400°C) beträgt < 0,5 %.

Damit erfüllen die dargestellten Polyhydroxyamide die Anforderungen für die eingangs angegebenen Applikationen.

20

#### Beispiel 12: Herstellung von Polymerlösungen

30 g der in den Beispielen 1 bis 10 dargestellten Polyhydroxyamide werden in 70 g dest. NMP (VLSI-Selectipur®) oder dest.  $\gamma$ -BL (VLSI-Selectipur®) gelöst. Der Lösevorgang erfolgt zweckmäßig auf einer Rüttelapparatur bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Lösung durch einen 0,2  $\mu$ m Filter in ein gereinigtes, partikelfreies Probenglas druckfiltriert. Die Viskosität der Polymerlösung kann durch Variation der gelösten Masse an Polyhydroxyamid verändert werden. 30

#### Beispiel 13: Verbesserung der Haftung durch Haftvermittlerlösungen

35 0,5 g Haftvermittler (z.B. N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan) werden in ein gereinigtes, partikelfreies Probenglas bei Raumtemperatur in 95 g Methanol, Etha-

nol oder Isopropanol (VLSI-Selectipur®) und 5 g VE Wasser gelöst. Nach 24 h stehen bei Raumtemperatur ist die Haftvermittlerlösung einsatzbereit. Diese Lösung ist maximal 3 Wochen verwendbar.

5

Der Haftvermittler soll eine monomolekulare Schicht auf der zu beschichtenden Oberfläche ergeben. Der Haftvermittler kann zweckmäßigerweise durch Schleudertechnik aufgetragen werden. Dazu wird die Haftvermittlerlösung über ein 0,2 µm Vorfilter auf die zu klebende Fläche aufgetragen und 30 s bei 5000 U/min geschleudert. Anschließend erfolgt ein Trocknungsschritt 60 s bei 100°C.

10

15

Beispiel 14: Auftragen eines Polyhydroxyamids durch Schleuderverfahren und Zyklisierung zum Polybenzoxazol

20

Ein prozessierter Siliziumwafer, der Stege und Gräben bis zu einer Minimaldimension von jeweils ca. 150 nm hat, wird, wie im Beispiel 13 beschrieben, mit dem Haftvermittler beschichtet. Danach wird die filtrierte Lösung des Polyhydroxyamids, das entsprechend Beispiel 1 synthetisiert wurde, mittels einer Spritze auf den Wafer aufgetragen und mit einer Schleuder gleichmäßig verteilt. Die Schleuderumdrehungszahl beträgt dabei 3000 U/min. Anschließend wird das Polymer auf einer Heizplatte für 2 min bei 120°C erhitzt.

Beispiel 15: Bestimmung der Haftung der Polyhydroxyamide auf einer Titannitrid-Schicht

30

Ein 4" Siliziumwafer wird mit einer 50 nm dicken Titannitridschicht besputtert. Auf diesen Wafer wird die in Beispiel 12 erhaltene Lösung aufgeschleudert. 5 s bei 500 rpm und 25 s bei 3500 rpm. Nach einem kurzen Softbake von 1 min bei 120°C auf einer Heizplatte werden 10 Siliziumchips der Größe 4 x 4 mm<sup>2</sup>, die ebenfalls auf der Oberfläche mit 50 nm Titannitrid besputtert wurden, auf den Polyhydroxyamid-Film mit einer Kraft von 2N angedrückt. Anschließend wird dieser Stapel 1

35

Stunde bei 400°C in einem Ofen in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird ein Haftungstest mittels eines Schertesters, Dage Serie 400, durchgeführt. Der Mittelwert der Kraft für Polyhydroxyamid 1, der zum Abscheren der Chips benötigt wurde, liegt bei 16,37 N/mm<sup>2</sup>.

Beispiel 16: Bestimmung der Haftung der Polyhydroxyamide auf einer Tantalnitrid-Schicht

10

Der Versuch wird genauso durchgeführt, wie in Beispiel 15 beschrieben, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche des Wafers und der Chips nicht aus Titannitrid sondern aus Tantalnitrid bestand. Der Mittelwert der Kraft für Polyhydroxyamid 1, der zum Abscheren der Chips benötigt wird, liegt bei 16,41 N/mm<sup>2</sup>.

15

Beispiel 17: Bestimmung der Haftung der Polyhydroxyamide auf einer Siliziumscheibe

20

Der Versuch wird genauso durchgeführt wie in Beispiel 15 beschrieben, mit dem Unterschied, dass die Oberfläche des Wafers und der Chips nicht aus Tantalnitrid sondern aus Silizium bestand. Der Mittelwert der Kraft für Polyhydroxyamid 1, der zum Abscheren der Si-Chips benötigt wird, liegt bei 17,04 N/mm<sup>2</sup>.

25

Beispiel 18: Vergleichsbeispiel Haftung

Es wird analog Beispiel 1 von US 5,077,378 ein Polyhydroxyamid hergestellt und wie im Beispiel 12 beschrieben eine Lösung in NMP hergestellt. Die Haftung wird auf die gleiche Weise bestimmt, wie in den Beispielen 15 und 17 beschrieben. Es werden die folgenden Mittelwerte gemessen:

35

Oberfläche Titannitrid: 14,71 N/mm<sup>2</sup>  
Oberfläche Tantalnitrid: 15,69 N/mm<sup>2</sup>

Oberfläche Silizium: 15,21 N/mm<sup>2</sup>

#### Beispiel 19: Bestimmung der chemischen Stabilität

- 5 Auf ein 4" Siliziumwafer wird das Polyhydroxyamid 1 aus 30 %-iger Lösung (Lösungsmittel NMP) aufgeschleudert, 5 s bei 500 rpm und 25 s bei 3500 rpm. Nach einem kurzen Softbake von 1 min bei 120°C auf einer Heizplatte wird der Wafer 1 Stunde bei 400°C in einem Ofen in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der beschichtete Wafer 5 Stunden in NMP auf 80°C erhitzt. Anschließend wird
- 10 der Wafer 60 min bei 200°C in Vakuum getrocknet und die Massedifferenz bestimmt. Die Masseabnahme beträgt: 0,6 %.

#### 15 Beispiel 20: Bestimmung der Wasseraufnahme

- Auf ein 4" Siliziumwafer mit bekannter Masse wird das Polyhydroxyamid 1 aus 30 %-iger Lösung (Lösungsmittel NMP) aufgeschleudert, 5 s bei 500 rpm und 25 s bei 3500 rpm. Nach einem
- 20 kurzen Softbake von 1 min bei 120°C auf einer Heizplatte wird der Wafer 1 Stunde bei 400°C in einem Ofen in einer Stickstoffatmosphäre getempert. Mittels einer Analysenwaage AT261 Delta Range wird die Masse an Polybenzoxazol ermittelt.

- 5 Anschließend wird der beschichtete Wafer 10 Stunden bei 80°C in Wasser gelagert. Nach dem Abblasen des Wassers wird erneut das Gewicht bestimmt. Aus der Massedifferenz wird die prozentuale Wasseraufnahme bezogen auf die Masse an Polybenzoxazol berechnet. Ermittelte Wasseraufnahme: 0,5 %.

30

#### Beispiel 21: Vergleichsbeispiel Wasseraufnahme

Als Vergleich wird ein 4" Siliziumwafer wie in Beispiel 20 beschrieben mit einem Polyhydroxyamid beschichtet, das analog

37

Beispiel 1 von US 5,077,378 hergestellt worden war. Es wird eine Wasseraufnahme von 2,2 % gemessen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbinden eines ersten Bauteils mit einem zweiten Bauteil, wobei

5

am ersten Bauteil eine erste Klebefläche bereitgestellt wird,

auf die erste Klebefläche ein Poly-o-hydroxyamid aufgetragen wird,

10

am zweiten Bauteil eine zweite Klebefläche bereitgestellt wird,

die zweite Klebefläche auf das auf der ersten Klebefläche aufgebrachte Poly-o-hydroxyamid aufgebracht wird, sodass ein Klebeverbund hergestellt wird, und

15

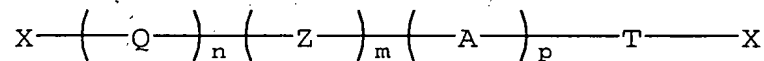
der Klebeverbund erhitzt wird, sodass das Poly-o-hydroxyamid zum Polybenzoxazol zyklisiert.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zusätzlich auf die zweite Klebefläche das Poly-o-hydroxyamid aufgetragen wird und aus der mit dem Poly-o-hydroxyamid bedeckten ersten Klebefläche und der mit dem Poly-o-hydroxyamid bedeckten zweiten Klebefläche ein Klebeverbund hergestellt wird.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Poly-o-hydroxyamid eine Struktur der Formel I aufweist,



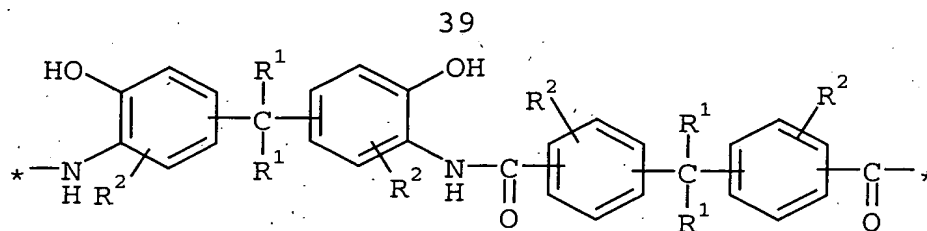
30

Formel I

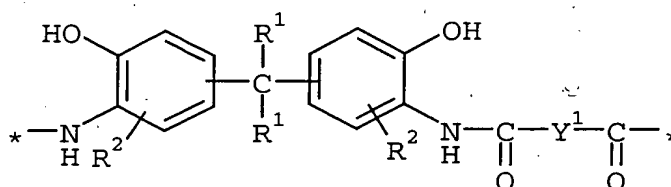
wobei bedeutet:

Q:

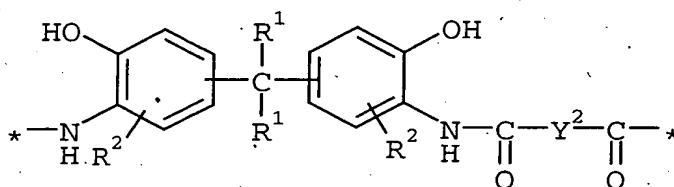




Z:

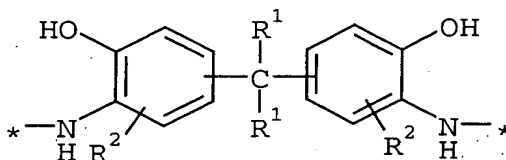


A:

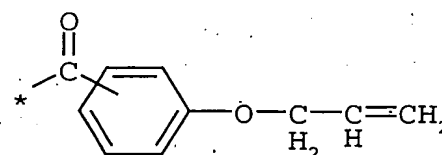
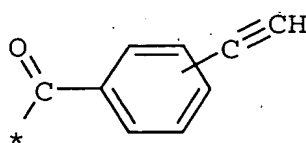
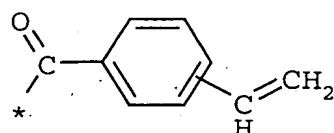
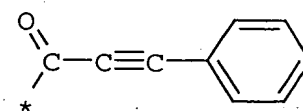
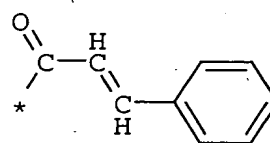
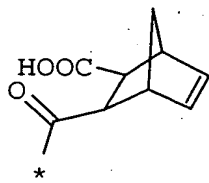
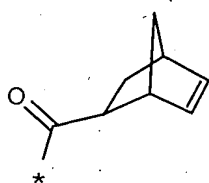
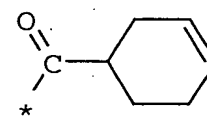
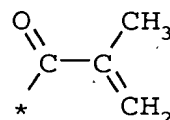
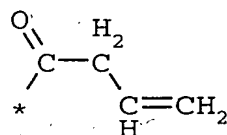
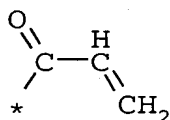


5

T:

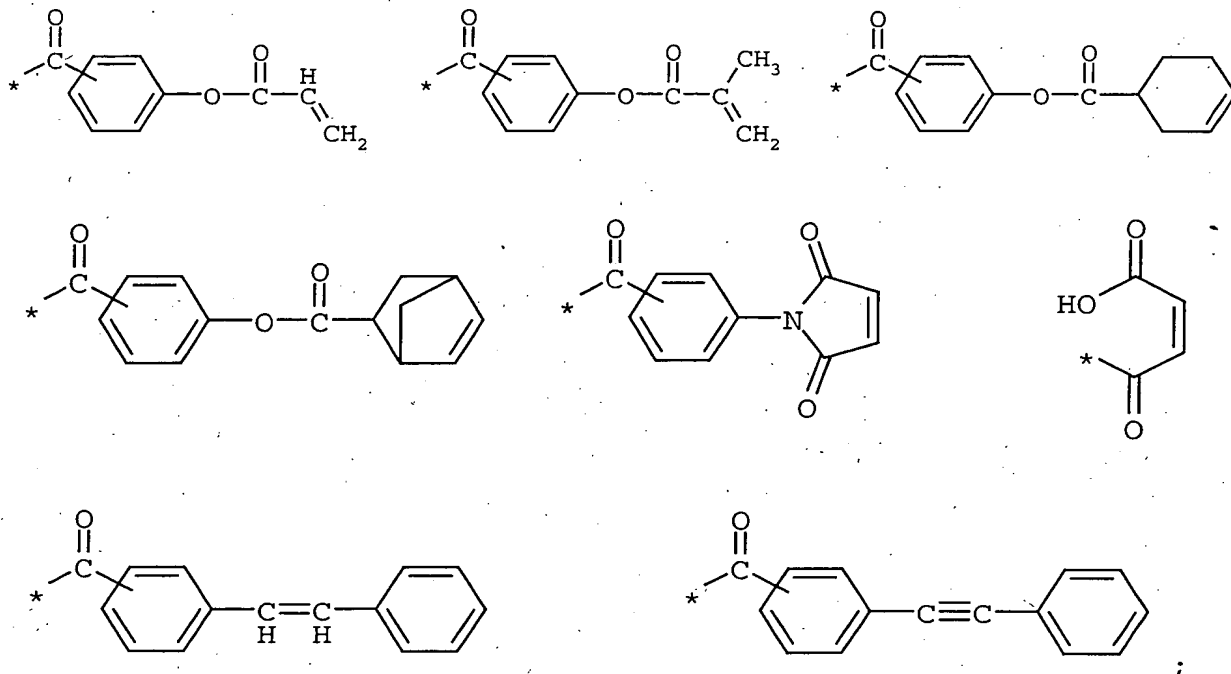


X: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:

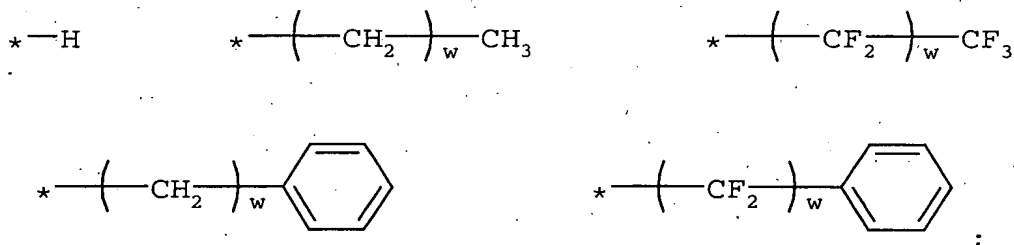


10

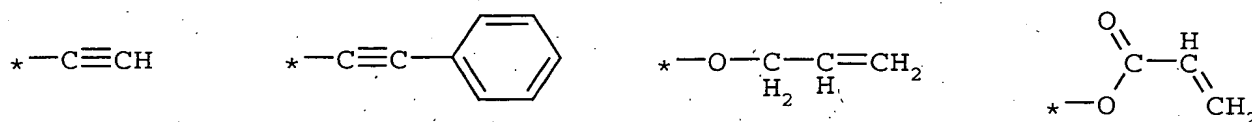
40



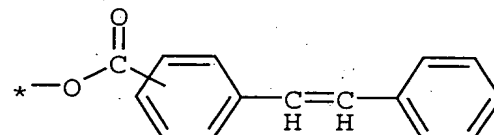
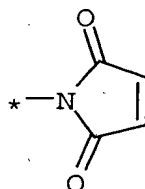
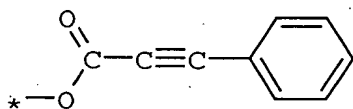
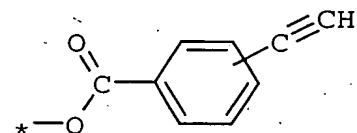
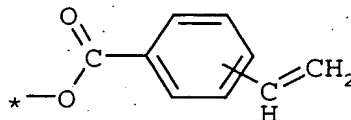
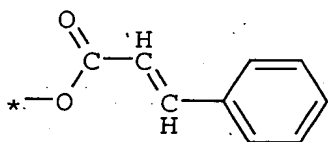
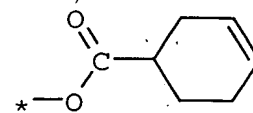
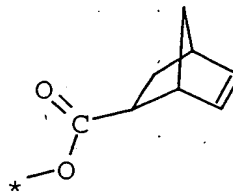
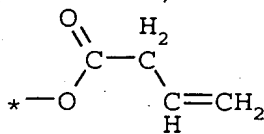
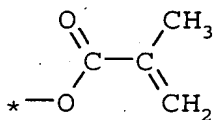
R<sup>1</sup> einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



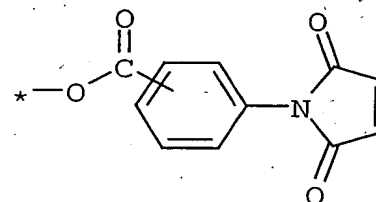
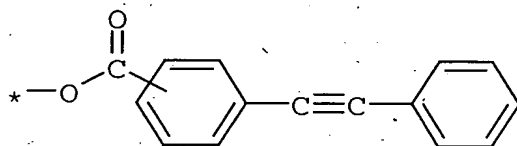
R<sup>2</sup>: einen Rest, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet ist aus einem Wasserstoffatom, einem Trifluormethylrest, einem Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,



41



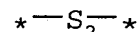
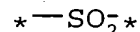
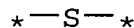
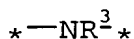
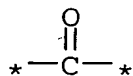
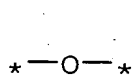
5



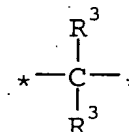
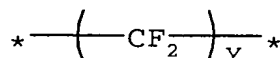
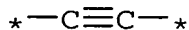
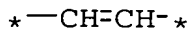
R<sup>3</sup>: ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen;

10

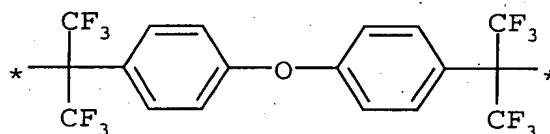
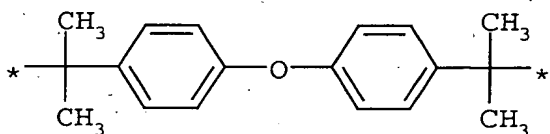
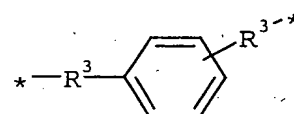
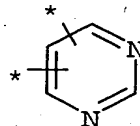
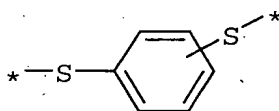
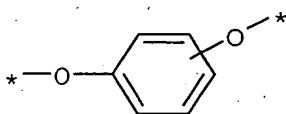
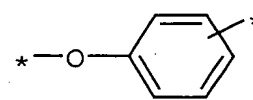
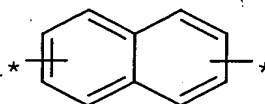
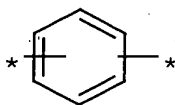
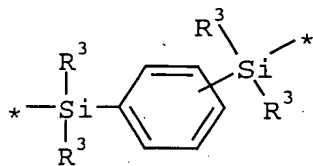
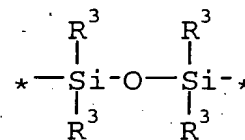
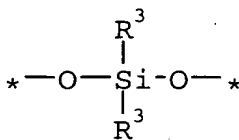
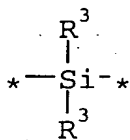
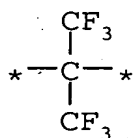
R<sup>4</sup>: einen zweibindigen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



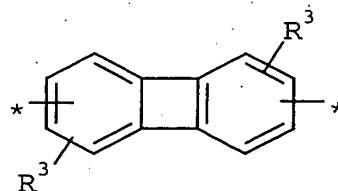
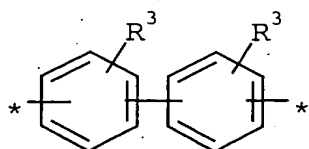
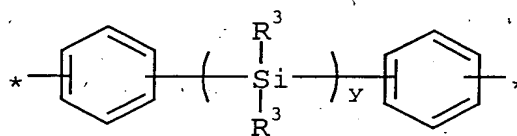
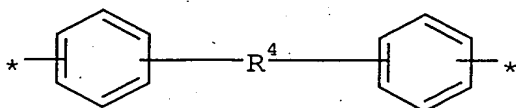
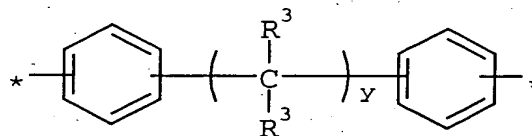
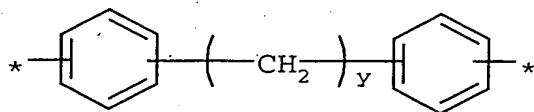
15



42

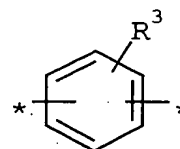
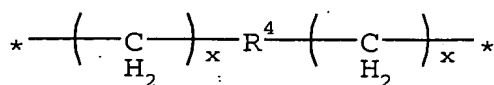
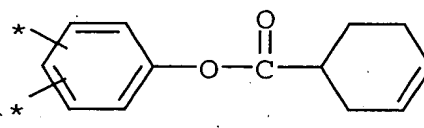
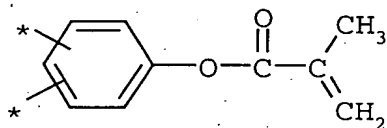
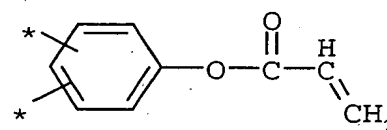
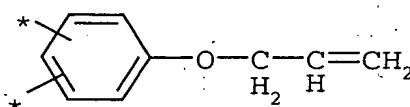
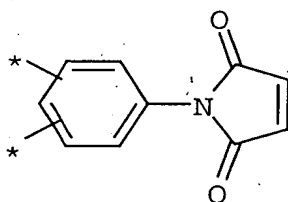
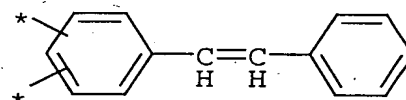
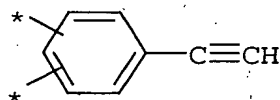
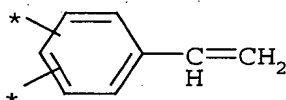
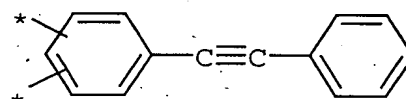
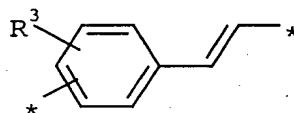
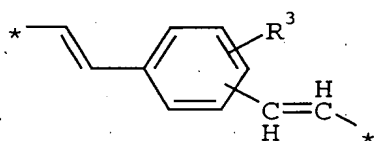
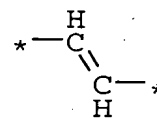
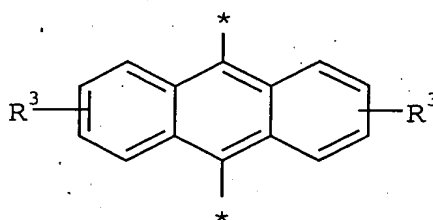
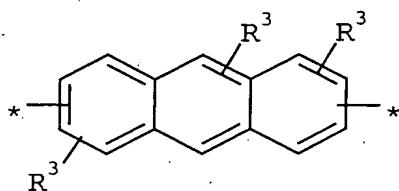
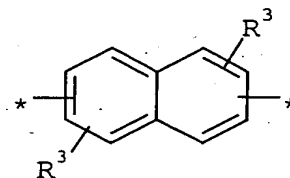
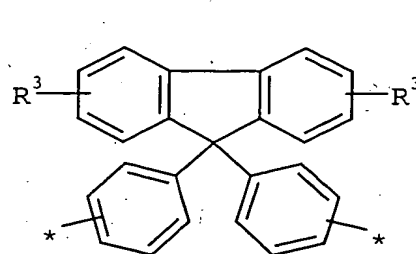
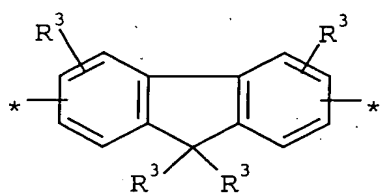


10 Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup>: jeweils unabhängig voneinander einen Rest, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus:



15

43



5

10

wobei wenn  $R^4 = -CH_2-$   $x = 0 - 10$ , und weiter bedeutet:

- n: eine ganze Zahl zwischen 1 und 100;  
m: eine ganze Zahl zwischen 1 und 100;  
5 p: eine ganze Zahl zwischen 0 und 50;  
x: eine ganze Zahl zwischen 1 und 10;  
y: eine ganze Zahl zwischen 1 und 10;  
w: eine ganze Zahl zwischen 0 und 10.

10

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei  $R^1$  ein Trifluormethylrest ist.

15

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Poly-o-hydroxyamid gelöst in einem Lösungsmittel auf die erste und/oder zweite Klebefläche aufgebracht wird.

20

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei dem Poly-o-hydroxyamid ein leitfähiges Material beigegeben ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das leitfähige Material Ruß ist.

25

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zum Zyklisieren des Poly-o-hydroxyamids der Formel I der Klebeverbund auf eine Temperatur von mehr als 400 °C erhitzt wird.

30

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Klebeverbund unter reduziertem Druck erhitzt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Klebeverbund mit einer leitfähigen Paste überbrückt wird.

35

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei erstes und zweites Bauteil aus unterschiedlichen Materialien aufgebaut sind.
- 5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei erstes und zweites Bauteil von Bestandteilen eines Röntgenbildverstärkers gebildet werden.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Bestandteile des Röntgenbildverstärkers ausgewählt sind aus der Gruppe die gebildet ist aus Vakuumgefäß, Eingangsschirm, Stützring, Isolatorhülse, Anodenträger und Anode.

## Zusammenfassung

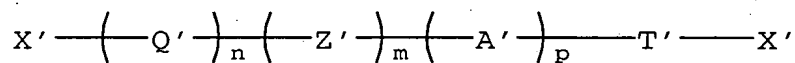
## Verfahren zur Herstellung einer Klebeverbindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden von Bauteilen. Dazu wird auf Klebeflächen der zu verbindenden Bauteile jeweils ein Poly-o-hydroxyamid aufgetragen. Nachdem die Klebeflächen miteinander verbunden wurden, wird der Klebeverbund erhitzt, um das Poly-o-hydroxyamid in das entsprechende
- 10 Polybenzoxazol zu überführen. Die Klebetechnik kann herkömmliche Verbindungstechniken, wie Schweißen, Hartlöten oder Aufschumpfen ersetzen. Sie eignet sich besonders für die Herstellung von Röntgenbildverstärkern.



11

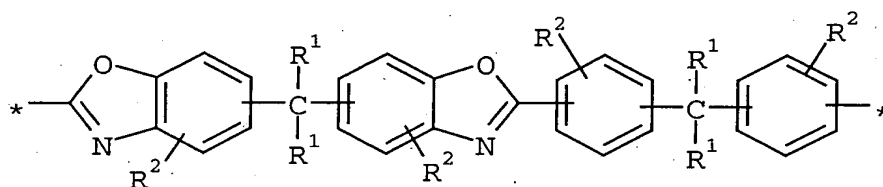
Die bei der Zyklisierung der Poly-o-hydroxyamide der Formel I entstehenden Polybenzoxazole besitzen bevorzugt eine Struktur der Formel II:



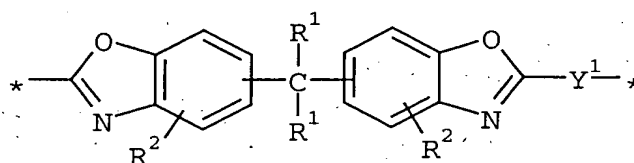
FORMEL II

wobei bedeutet:

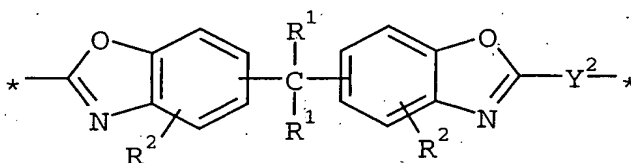
Q' :



Z' :

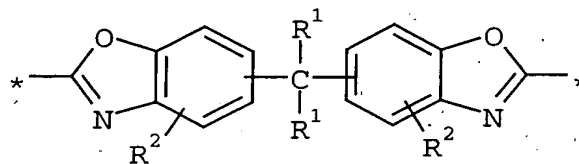


A' :

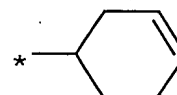
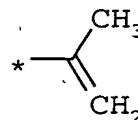
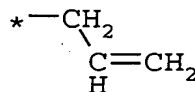
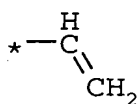


12

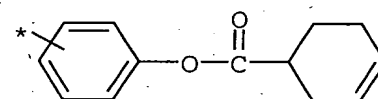
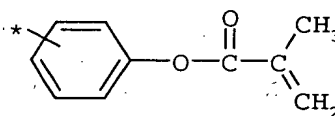
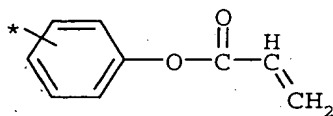
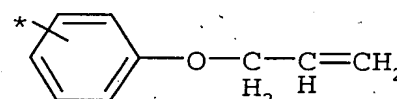
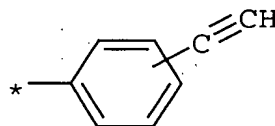
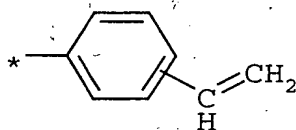
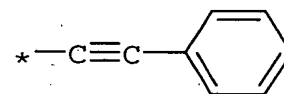
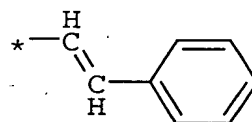
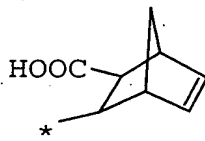
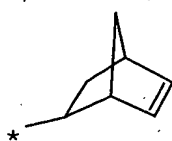
T' :



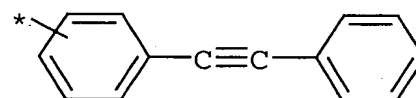
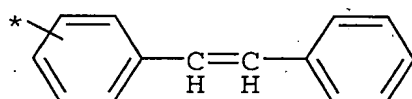
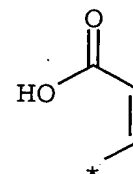
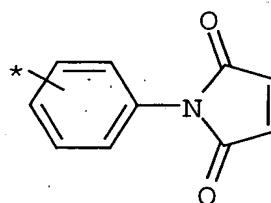
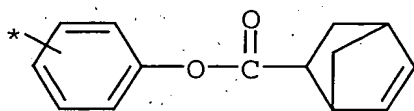
X' :



5



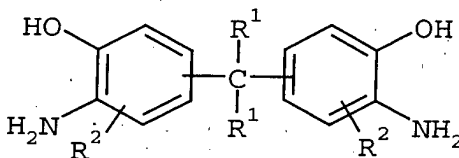
10



15 und R¹, R², R³, R⁴, n, m, p, x, y und w die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.

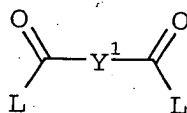
Bevorzugt ist R¹ ein Trifluormethylrest.

Die Poly-o-hydroxyamide der Formel I lassen sich durch Polykondensation von Di-o-hydroxyaminen mit geeigneten Dicarbonsäuren herstellen. Zur Herstellung von Poly-o-hydroxyamiden der Formel I wird ein Bisaminophenol der Formel III:



FORMEL III

in der R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung aufweisen, umgesetzt mit einem aktivierten Dicarbonsäurederivat der Formel IV:



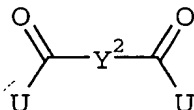
FORMEL IV

wobei L für eine aktivierende Gruppe steht und Y¹ die oben angegebene Bedeutung aufweist.

Als aktivierende Gruppe L können übliche aktivierende Gruppen verwendet werden. So können zum Beispiel Säurechloride verwendet werden. Ferner kann die Umsetzung der Dicarbonsäure mit einem Bis-o-aminophenol in Gegenwart einer carboxysäureaktivierenden Verbindung, wie zum Beispiel Carbonyldiimidazol, Dicyclohexylcarbodiimid oder Hydroxybenzotriazol erfolgen. Im Prinzip eignen sich alle Reagentien, die das bei der Reaktion entstandene Wasser an sich binden.

Neben der durch die Formel IV dargestellten Dicarbonsäure können noch weitere Dicarbonsäuren als Comonomere verwendet

werden. So kann die Umsetzung in Gegenwart eines aktivierten Dicarbonsäurederivates der Formel V durchgeführt werden:



FORMEL V

wobei U für eine aktivierende Gruppe steht und  $Y^2$  die oben angegebene Bedeutung aufweist. Als aktivierende Gruppe eignen sich beispielsweise die oben für L angegebenen Gruppen. Die Polymerisation kann in der Weise durchgeführt werden, dass die Verbindungen der Formeln III, IV und V gleichzeitig in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Die Verteilung der von den Dicarbonsäuren der Formel IV und V abgeleiteten Wiederholungseinheiten im Polymer ist dann statistisch. Die Polymerisation kann aber auch in Form einer Blockpolymerisation durchgeführt werden. Dazu wird zunächst ein Polymer aus den Verbindungen der Formeln III und IV hergestellt. Nach Herstellung des Polymers wird dann das Dicarbonsäurederivat der Formel V und gegebenenfalls weiteres Bis-o-aminophenol der Formel III zugegeben. Nach Abschluss der Polymerisation werden an den Enden des Polymers an den freien Aminogruppen Endgruppen X angeknüpft. Die Reagentien leiten sich von den Strukturen der oben gezeigten Gruppe X ab, wobei jeweils ein aktiviertes Carbonsäurederivat verwendet wird, beispielsweise ein Säurechlorid.

Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base durchgeführt, durch welche freiwerdende Säuren neutralisiert wird.

Als Base eignen sich beispielsweise Pyridin, Triethylamin, Diazabicyclooctan oder Polyvinylpyridin. Prinzipiell können aber auch andere Basen zur Neutralisation der Säure verwendet werden. Insbesondere werden solche Basen bevorzugt, die im für die Synthese verwendeten Lösungsmittel, z.B. N-Methyl-

pyrrolidon, und in Wasser oder Wasser-Alkohol-Mischungen gut löslich sind, oder solche, die im Lösungsmittel vollkommen unlöslich sind, wie zum Beispiel vernetztes Polyvinylpyridin.

- 5 Für die Synthese des Polymers eignen sich als Lösungsmittel zum Beispiel  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon und Dimethylacetamid. Jedoch kann an sich jedes Lösungsmittel verwendet werden, in dem die Ausgangskomponenten gut löslich sind.

10

Beim Herstellen des Klebeverbunds kann das Poly-o-hydroxyamid nur auf eine der Klebeflächen aufgetragen werden, welche dann die erste Klebefläche bildet. Vorteilhaft wird jedoch zusätzlich auch auf die zweite Klebefläche das Poly-o-hydroxyamid  
15 aufgetragen. Anschließend werden die beiden mit dem Poly-o-hydroxyamid bedeckten Klebeflächen aufeinander gepresst, so dass aus der mit dem Poly-o-hydroxyamid bedeckten ersten Klebefläche und der mit dem Poly-o-hydroxyamid bedeckten zweiten Klebefläche ein Klebeverbund hergestellt wird. Die aus dem  
20 Poly-o-hydroxyamid hergestellten Klebstofffilme auf der ersten und der zweiten Klebefläche werden dabei möglichst dünn ausgeführt. Nach Herstellen des Klebeverbunds wird dann in der oben beschriebenen Weise zum Polybenzoxazol zyklisiert, indem der Klebeverbund erhitzt wird.

5

- Wie bereits erwähnt, lösen sich Poly-o-hydroxyamide leicht in organischen Lösungsmitteln. Poly-o-hydroxyamide zeigen in Substanz in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge eine erhöhte Viskosität, was den Auftrag des Klebers auf die Klebeflächen erschweren kann. Bevorzugt wird daher das Poly-o-hydroxyamid  
30 in einem Lösungsmittel gelöst auf die erste und/oder zweite Klebefläche aufgebracht. Das Lösungsmittel wird anschließend verdampft, indem die mit dem Kleber versehenen Klebeflächen beispielsweise für eine bestimmte Zeit belüftet werden. Ggf.  
35 kann das Lösungsmittel auch unter reduziertem Druck entfernt werden. Anschließend werden die mit dem Kleber versehenen Klebeflächen aufeinander gepresst und dann das Poly-o-

hydroxyamid durch Erhitzen in das Polybenzoxazol überführt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Aceton, Cyclohexanon, Diethylenglykol, Mono- bzw. Diethylether, N-Methylpyrrolidon,  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethyllactat, Methoxypropylacetat, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, sowie Gemische der genannten Lösungsmittel. Andere Lösungsmittel können ebenfalls verwendet werden, sofern sie das Poly-o-hydroxyamid in einer klaren Lösung lösen.

10 Um eventuell auftretende schwache Leckströme ableiten zu können, kann die Klebeverbindung auch elektrisch leitfähig ausgeführt werden. Dazu wird beispielsweise dem Poly-o-hydroxyamid ein leitfähiges Material beigegeben. Wegen der leichteren Verarbeitung wird das elektrisch leitfähige Material vorzugsweise in Pulverform zugegeben, so dass eine Paste erhalten wird, welche dann auf die Klebeflächen aufgetragen werden kann. Die Menge des leitfähigen Materials wird geeignet so gewählt, dass die Klebewirkung des Poly-o-hydroxyamids bzw. des Polybenzoxazols nicht bzw. nur geringfügig beeinflusst wird. Vorzugsweise wird die elektrisch leitfähige Verbindung bezogen auf die Menge des Poly-o-hydroxyamids in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 bis 10 Gew.-% zugegeben.

15 Als leitfähiges Material kann an sich ein beliebiges Material verwendet werden, das elektrisch leitfähig ist und das sich mit dem Poly-o-hydroxyamid zu einer Paste vermischen lässt. Besonders bevorzugt wird als elektrisch leitfähiges Material Ruß verwendet, da sich dieser leicht mit dem Poly-o-hydroxyamid vermischen lässt und Ruß außerdem kostengünstig zugänglich ist. Zur Herstellung der Paste wird der Ruß mit dem Poly-o-hydroxyamid und gegebenenfalls einem Lösungsmittel vermischt und über mehrere Stunden zum Beispiel mit einem Flügelradrührstab durchmischt. Die Paste kann dann, wie oben  
35 beschrieben, auf die Klebeflächen aufgetragen werden.

Der Klebeverbund erhält seine Stabilität durch die Zyklisierung des Poly-o-hydroxyamids zum Polybenzoxazol. Um eine vollständige Zyklisierung zu erreichen, wird der Klebeverbund vorzugsweise auf eine Temperatur von mehr als 400°C erhitzt.

- 5 Durch eine Temperaturerhöhung kann die Geschwindigkeit, mit der die Zyklisierung zum Polybenzoxazol abläuft, erhöht werden. Gleichzeitig soll jedoch eine übermäßige thermische Belastung der Bauteile vermieden werden, um beispielsweise Schwierigkeiten, die durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten des Materials der Bauteile verursacht werden, zu vermeiden. Im Allgemeinen wird daher die Temperatur für die Zyklisierung zum Polybenzoxazol geringer als 600°C, vorzugsweise geringer als 500°C gewählt.

- 15 Während der Zyklisierung zum Polybenzoxazol entsteht, wie bereits oben beschrieben, Wasser, das aus der Klebeschicht entweicht. Dieses Wasser wird vorzugsweise rasch abgeführt, indem der Klebeverbund beispielsweise unter reduziertem Druck erhitzt wird.

20

Wie bereits weiter oben erwähnt, können schwache Leckströme abgeleitet werden, indem die Klebeverbindung elektrisch leitfähig ausgeführt wird. Eine elektrische Verbindung zwischen dem ersten und dem zweiten Bauteil kann jedoch auch auf andere Weise hergestellt werden. Beispielsweise kann eine überbrückende Leitfähigkeit auch dadurch erreicht werden, dass das erste Bauteil und das zweite Bauteil mittels eines Drahtkontakts elektrisch leitfähig miteinander verbunden werden.

- 30 Weiterhin ist es möglich, den Klebeverbund mit einer leitfähigen Paste zu überbrücken. Die leitfähige Paste wird dabei auf die Nahtstelle zwischen erstem und zweitem Bauteil aufgetragen, so dass beide Bauteile von der leitfähigen Paste teilweise bedeckt werden. Als leitfähige Paste können übliche leitfähige Pasten verwendet werden, die von kommerziellen Anbietern angeboten werden.
- 35

Ein großer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die Klebeverbindung weitgehend unabhängig von den Materialien ist, aus welchen das erste und das zweite Bauteil aufgebaut ist. In einer bevorzugten Ausführungsform sind daher  
5 erstes und zweites Bauteil aus unterschiedlichen Materialien aufgebaut. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise keramische Materialien, wie Aluminiumoxid, mit Metallen, wie Aluminium oder Edelstahl verbunden werden. Es ist aber ebenso möglich, eine Verbindung zwischen zwei Bau-  
10 teilen aus verschiedenen Metallen herzustellen. Es versteht sich von selbst, dass auch Bauteile aus gleichen Materialien mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbunden werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die  
15 Montage von Röntgenbildverstärkern. Vorzugsweise werden daher erstes und zweites Bauteil von Bestandteilen eines Röntgenbildverstärkers gebildet. In den bisher üblichen Montageverfahren werden unterschiedliche Techniken verwendet, um die Bestandteile des Röntgenbildverstärkers zu verbinden. Mit dem  
20 erfindungsgemäßen Verfahren ist es nun möglich, alle Verbindungen als Klebeverbindung auszuführen. Dies ermöglicht eine wesentliche Vereinfachung der Montage und damit eine deutliche Kostenreduktion.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann an sich auf die Verbindung beliebiger Bestandteile des Röntgenbildverstärkers angewandt werden. Besonders vorteilhaft wird das Verfahren jedoch auf die Verbindung von Bestandteilen angewandt, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Bestandteile des Röntgenbildverstärkers, die sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbinden lassen, sind beispielsweise ausgewählt aus  
30 der Gruppe, die gebildet ist aus Vakuumgefäß, Eingangsschirm, Stützring, Isolatorhülse, Anodenträger und Anode.

35 Die Erfindung wird anhand von Beispielen sowie der beigefügten Figuren näher erläutert. Dabei zeigen:



2/2

FIG 3

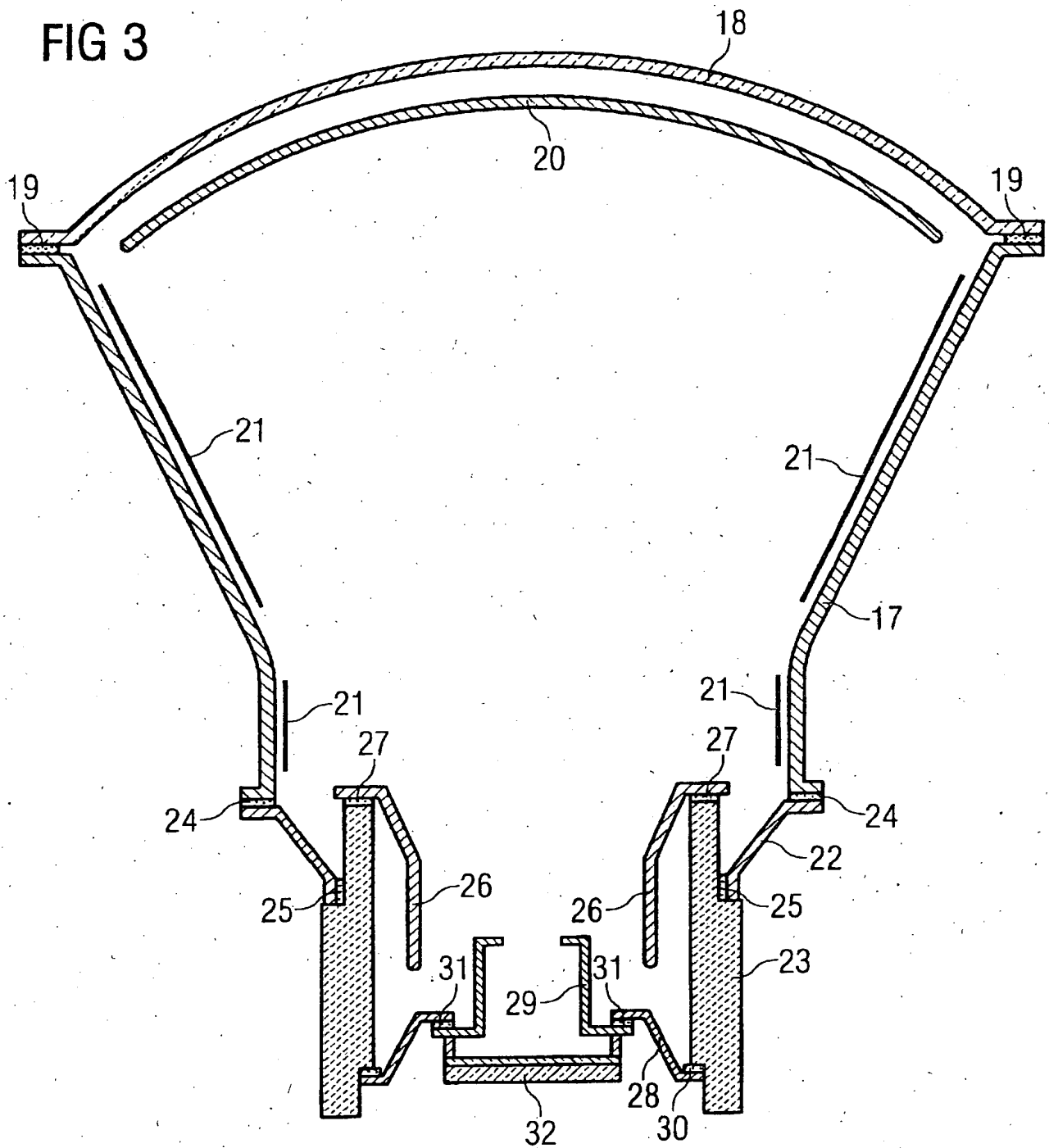


FIG 4

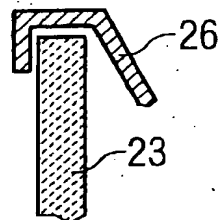


FIG 1A

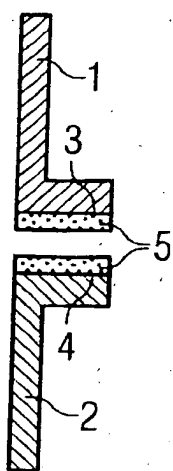


FIG 1B

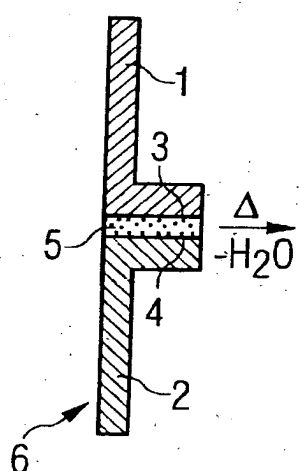


FIG 1C

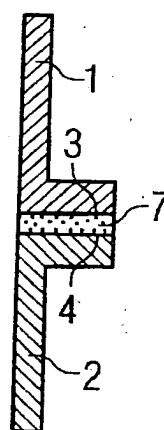


FIG 1D

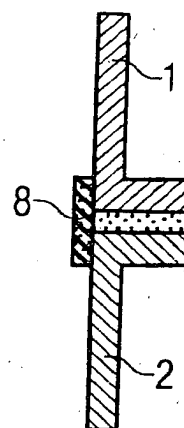


FIG 2

